

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.03.011

某铅锌尾矿综合回收重晶石

张红英^{1,2,3}, 刘 进^{1,2,3}

(1. 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;

2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;

3. 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 铅锌尾矿矿样中主要有价矿物为黄铁矿和重晶石, 含少量闪锌矿、方铅矿、灰硫砷铅矿、维硫锑铅矿、针硫锑铅矿等金属硫化物; 脉石矿物主要为白云石, 少量石英、云母、长石等。主要矿物组成: 重晶石约占 15%、白云石 66%、黄铁矿 16%、闪锌矿 0.4%、方铅矿 0.1%。矿样中 BaSO_4 含量为 13.84%, CaCO_3 、 MgCO_3 含量较高, 分别为 31.16%、23.69%, 白云石可浮性与重晶石相似, 因此该矿样为低品位难选重晶石矿。针对该矿石, 采用浮选方案进行了实验室小型闭路试验和半工业试验, 针对 BaSO_4 品位为 16.65% 的铅锌尾矿矿样, 小型闭路试验获得了产率为 10.73%、 BaSO_4 品位为 91.27%、作业回收率为 70.25% 的重晶石精矿; 针对含 BaSO_4 16.89% 的矿样, 半工业试验获得了产率为 8.72%、 BaSO_4 品位为 95.31%、作业回收率为 49.20% 的重晶石精矿 1 和产率为 3.59%、 BaSO_4 品位为 84.22%、作业回收率为 17.90% 重晶石精矿 2, 重晶石总精矿产率为 12.31%, BaSO_4 品位为 92.08%、作业回收率为 67.10%。半工业试验技术指标和小型试验指标基本吻合, 半工业试验结果很好地验证了小型试验结果的可靠性和稳定性, 为下一步工业试验及生产打下了基础。

关键词: 铅锌尾矿; 重晶石; 综合回收; 含钙镁矿物

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)03-0091-07

Comprehensive Recovery of Barite from Lead-Zinc Tailings

ZHANG Hongying^{1,2,3}, LIU Jin^{1,2,3}

(1. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences,

Guangzhou 510650, China;

2. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The main valuable minerals in the lead-zinc tailings were pyrite and barite, containing a small amount of sphalerite, galena, jordanite, vinulite, goethite and other metal sulfides, the gangue minerals were mainly dolomite and a small amount of quartz, mica and feldspar. Main mineral composition: about 15% barite, 66% dolomite, 16% pyrite, 0.4% sphalerite and 0.1% galena. In the ore sample, the content of BaSO_4 was 13.84%, and the contents of CaCO_3 and MgCO_3 were relatively high, which were both 31.16% and 23.69% respectively. The floatability of dolomite is similar to that of barite, so the ore sample is a low-grade refractory barite ore. In view of this ore, the laboratory small-scale locked-cycle test and the semi-industrial test were carried out by using the flotation scheme. For the lead-zinc tailings sample with BaSO_4 grade of 16.65%, a barite concentrate with yield of 10.73%, BaSO_4 grade of 91.27% and operation recovery of 70.25% was obtained by the small-scale locked-cycle test. For the ore sample with BaSO_4 grade of 16.89%, barite concentrate 1 with yield of 8.72%, BaSO_4 grade of 95.31% and operating

收稿日期: 2023-03-12

基金项目: 华南优势特色矿产资源高效利用与应用开发项目(2022GDASZH-2022010104)

作者简介: 张红英(1975—), 女, 湖南株洲人, 硕士, 高级工程师, 主要从事有色金属、稀有金属选矿及选矿废水处理及回用工艺研究。

通信作者: 刘 进(1977—), 男, 江苏仪征人, 硕士, 高级工程师, 主要从事有色金属、稀有金属选矿及选矿废水处理及回用工艺研究。

recovery of 49.20% and barite concentrate 2 with yield of 3.59%, BaSO₄ grade of 84.22% and operating recovery of 17.90% were obtained in the semi-industrial test. The total yield of barite concentrate was 12.31%, the grade of BaSO₄ was 92.08%, and the operating recovery was 67.10%. The technical indexes of the semi-industrial test were basically consistent with those of the small-scale test, and the semi-industrial test results well verified the reliability and stability of the small-scale test results, which layed a foundation for the next industrial test and production.

Key words: lead-zinc tailings; barite; comprehensive recovery; minerals containing calcium and magnesium

我国是重晶石资源大国^[1-3], 矿石资源日趋贫化, 尾矿综合回收利用也提上日程。重晶石用途广泛, 主要用于石油、化工、油漆、填料等工业部门, 其中 80%~90% 用作石油钻井中的泥浆加重剂, 其作为加重剂的原理是在石油钻探油气井旋转钻探中的环流泥浆加入加重剂, 起到冷却钻头、带走切削下来的碎屑物、润滑钻杆、封闭孔壁、控制油气压力、防止油井自喷的作用^[4-6]。

某铅锌尾矿中主要有价矿物为黄铁矿和重晶石, 还含有少量闪锌矿、方铅矿、灰硫砷铅矿、维硫锑铅矿、针硫锑铅矿等; 微量褐铁矿、磁铁矿等; 脉石矿物主要为白云石, 少量石英、云母、长石等。白云石含量较高, 占矿物总量的 66%, 且与重晶石可浮性相似, 这是影响重晶石综合回收的关键问题。经过大量的试验研究, 最终采用关键抑制剂 T11 解决了此问题, T11 是一种有机与无机抑制形成的组合抑制

剂, 在中性环境下对白云石能起到明显的抑制作用。经过小型试验验证并开展半工业试验, 半工业试验指标与小型试验指标基本一致, 很好地验证了小型试验结果的可靠性和稳定性, 为下一步工业试验或生产打下了坚实的基础。

1 矿样性质

1.1 主要矿物组成

铅锌尾矿矿物组成及相对含量见表 1。由表 1 可知, 铅锌尾矿矿样中主要有价矿物为黄铁矿和重晶石, 含少量闪锌矿、方铅矿、灰硫砷铅矿、维硫锑铅矿、针硫锑铅矿等金属硫化物; 脉石矿物主要为白云石, 少量石英、云母、长石等。主要矿物组成: 重晶石约占 18%、白云石 65%、黄铁矿 14%、闪锌矿 0.4%、方铅矿 0.1%。白云石可浮性与重晶石相似, 其含量高是矿样中重晶石回收的难点和关键点^[7-8]。

表 1 铅锌尾矿的矿物组成及含量

Table 1 Mineral composition and content of lead zinc tailings /%

矿物名称	黄铁矿	重晶石	方铅矿	灰硫砷铅矿	维硫锑铅矿	针硫锑铅	闪锌矿	长石	白云母
含量	13.652	18.073	0.131	0.045	0.031	0.021	0.412	0.126	0.925
矿物名称	黑云母	磁铁矿	褐铁矿	菱铁矿	石英	方解石	白云石	其他	合计
含量	0.095	0.015	0.028	0.036	1.365	0.051	64.12	0.874	100.0

1.2 主要化学成分分析

铅锌尾矿矿样主要化学成分分析结果见表 2。由表 2 可知, 矿样中 BaSO₄ 含量为 13.84%, CaCO₃、

MgCO₃ 含量较高, 分别为 31.16%、23.69%, 为低品位难选重晶石矿。

表 2 矿样主要化学成分分析结果

Table 2 Results of main chemical components analysis of the ore sample /%

组分	BaSO ₄	S	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Fe	Pb	Zn
含量	13.84	9.67	31.16	23.69	4.99	8.02	0.31	0.29
组分	Al ₂ O ₃	SrO	As	Na ₂ O	K ₂ O	其他	合计	
含量	1.68	0.47	0.28	0.06	0.26	5.28	100.0	

1.3 主要矿物粒度分布

矿样中黄铁矿和重晶石的粒度分布结果如表 3 所示。表 3 结果表明, 黄铁矿和重晶石粒度粗细不均

匀, 大多较微细, 主要粒度范围在 0.001~0.080 mm, 其中 0.010 mm 以下的黄铁矿占 46.19%, 0.010 mm 以下的重晶石占 50.57%。

表 3 黄铁矿和重晶石的粒度分布
Table 3 Particle size distribution of pyrite
and barite

粒度/mm	粒度分布/%	
	黄铁矿	重晶石
−0.32+0.16	0.030	0.040
−0.16+0.080	2.16	1.52
−0.080+0.040	17.76	14.20
−0.040+0.020	19.11	17.62
−0.020+0.010	14.75	16.05
−0.010+0.005	13.14	14.04
−0.005	33.05	36.53
合计	100.0	100.0

1.4 主要矿物的解离度测定

不同磨矿细度条件下矿样中黄铁矿和重晶石的解离度测定结果如表 4 所示。由于重晶石本身含黄铁矿等微细杂质包裹体,因此解离效果较差。表 4 结果表明,重晶石在各个粒级的解离度均较低,磨矿细度为−0.075 mm 占 75.83%时,重晶石解离度为 70.90%,黄铁矿解离度为 84.27%,但磨矿细度提高至−0.075 mm 占 92.86%时,重晶石解离度仅为 76.37%,黄铁矿解离度为 92.01%。可见,磨矿细度的提高对重晶石的解离度增加不明显,说明部分重晶石与脉石矿物是以极微细粒的嵌布形式存在,很难解离,对这部分重晶石难以进行有效回收。

表 4 不同磨矿细度条件下黄铁矿和重晶石的解离度测定结果

Table 4 Determination of liberation degree of pyrite and barite under different grinding fineness /%

磨矿细度 (−0.075 mm)	粒级/mm	产率	品位		解离度	
			BaSO ₄	S	重晶石	黄铁矿
75.83	+0.075	24.17	2.90	4.84	33.53	32.63
	−0.075+0.038	23.50	13.64	10.10	62.63	81.43
	−0.038	52.33	17.03	12.22	76.81	94.77
	合计	100.0	12.82	9.94	70.90	84.27
87.04	+0.075	12.96	3.06	4.92	34.67	39.57
	−0.075+0.038	25.18	10.03	9.99	63.28	83.22
	−0.038	61.86	16.04	11.56	78.70	95.57
	合计	100.0	12.84	10.30	74.31	89.09
92.86	+0.075	7.14	3.53	5.35	38.59	51.91
	−0.075+0.038	22.95	8.58	9.29	64.02	84.17
	−0.038	69.91	15.15	10.67	79.57	96.31
	合计	100.0	12.81	9.97	76.37	92.01

2 实验室小型试验

实验室小型试验矿样取自选厂铅锌浮选尾矿,试验用水均取自现场工艺用水。实验室小型试验分别进行了重选、重选—浮选联合、浮选及磁选—脱泥—浮选等多种流程结构的对比,结果表明浮选效果最好,最终推荐采用浮选工艺流程进行了小型闭路试验,试验流程见图 1,硫浮选作业采用三粗三精一

精扫,重晶石浮选采用一粗五精一精扫、中矿顺序返回的工艺,试验结果见表 5。由表 5 可知,闭路试验可以获得作业产率为 7.61%、BaSO₄ 品位为 91.27%、BaSO₄ 作业回收率 70.25%的重晶石精矿(钡精矿)。镜下鉴定表明,重晶石主要是损失在浮选尾矿中,部分是微细粒,部分是与白云石紧密连生的重晶石。

表 5 实验室小型闭路试验结果

Table 5 Results of the laboratory small scale locked-cycle tests /%

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		BaSO ₄	S	BaSO ₄	S
硫精矿	7.61	1.67	44.55	0.91	32.90
重晶石精矿	10.73	91.27	15.00	70.25	15.62
尾矿	81.66	5.00	6.54	28.84	51.48
给矿	100.0	13.93	10.30	100.0	100.0

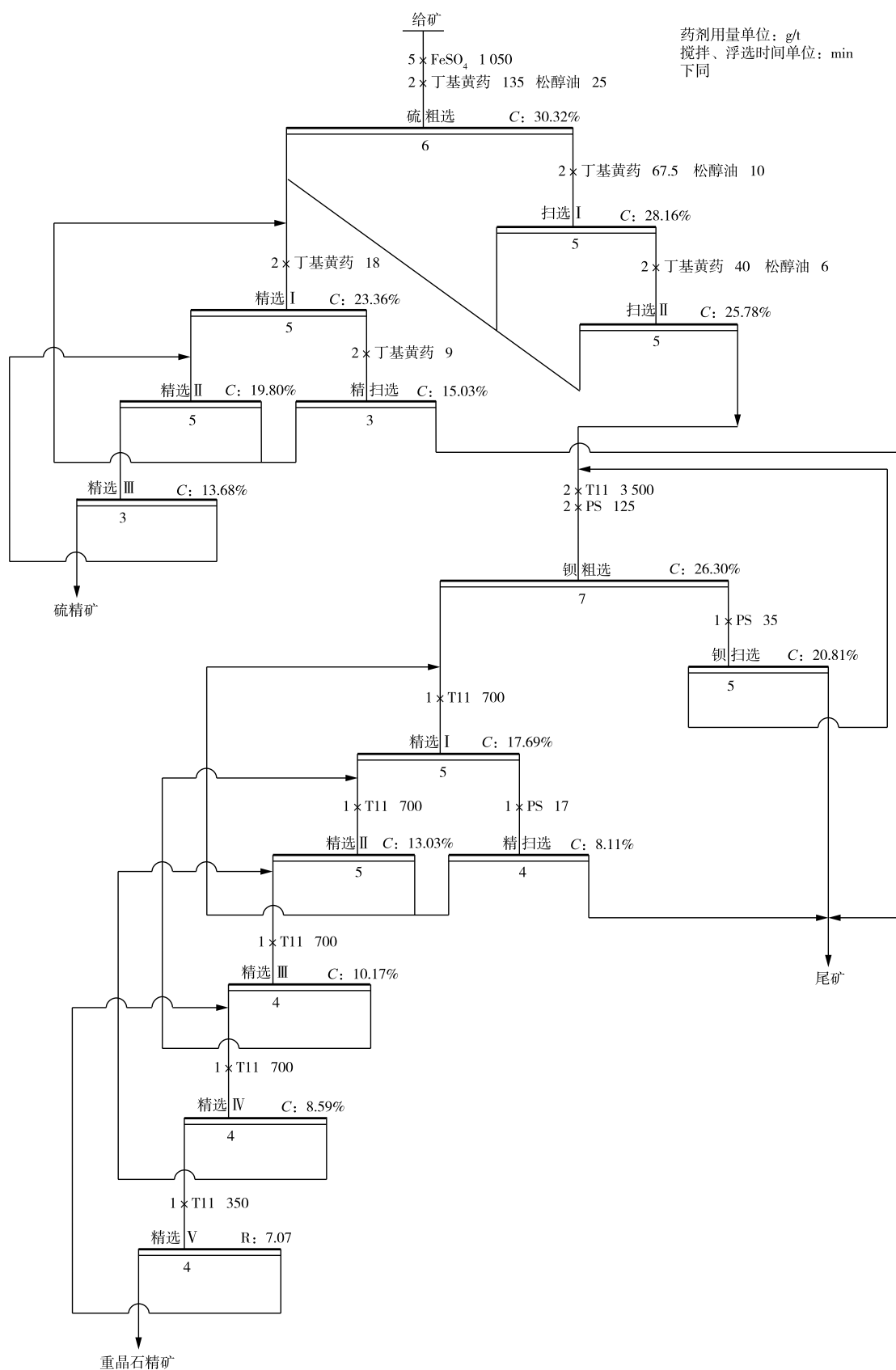


图 1 实验室小型闭路试验流程

Fig. 1 Flowsheet of the laboratory small scale locked-cycle tests

3 半工业试验

3.1 试验方案的确定

根据实验室小型试验结果,铅锌尾矿矿样粒度较细,且细粒级中重晶石含量较高,部分重晶石粒度极细,通过重选回收重晶石效果较差;铅锌尾矿中磁性矿物含量低,通过磁选抛废,抛废率不到10%,抛废后仍需要进行浮选回收重晶石,成本相对较高;通过浮选直接回收重晶石,获得的重晶石精矿品位和回收率均最好,效果最优。因此,半工业试验确定采

用浮选方案。铅锌尾矿矿样中硫化矿含量较高,尤其是黄铁矿,如果不先脱除这部分硫化矿^[8-10],硫化矿易进入重晶石影响精矿品位和回收率。因此,按照先硫后氧^[11-13]的原则,确定采用先浮选黄铁矿等硫化矿物、再浮硫尾矿回收重晶石的原则流程。

3.2 设备联系图

半工业试验处理量为1.0 t/d,考虑到半工业试验所用给矿与小型试验存在一定的差别,准备了给矿再磨机,磨机型号为XMBL Φ 420 mm $\times$ 600 mm型球磨机。设备联系图见图2。

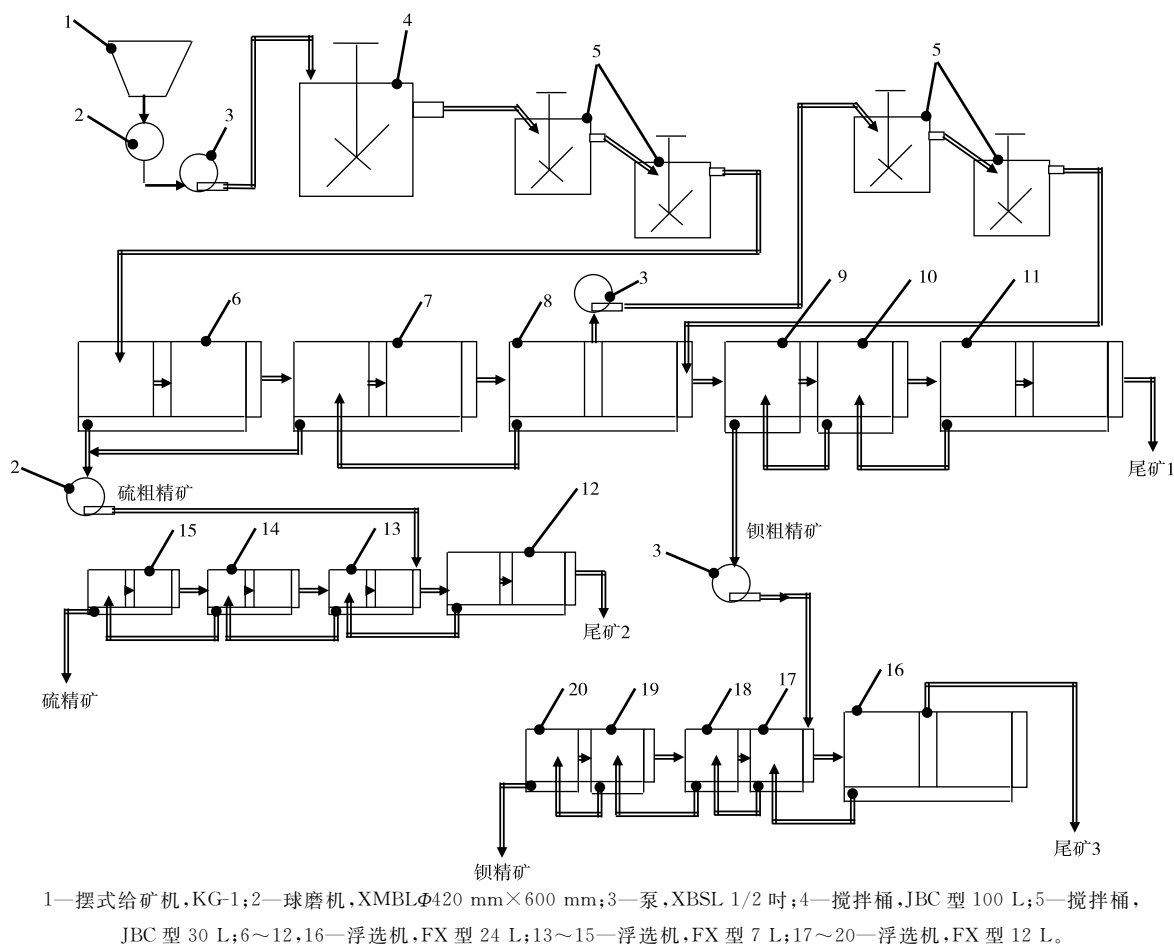


图2 半工业试验设备联系图

Fig. 2 Contact diagram of semi-industrial test equipment

3.3 试验结果及讨论

3.3.1 试验调试改造

在试验过程中,根据生产实际情况对半工业试验流程做出如下调整:1)黄铁矿不是半工业试验考查主要对象,产率比较低,精选作业设备难以达到要求,硫浮选不进行精选;2)由于重晶石性脆,易过磨,再磨后容易出现磨矿细度难以控制的现象,且给矿不需要磨矿就可以获得较好的试验结果,故取消再磨作业;3)调试过程中发现重晶石粗选两台浮选机 BaSO_4 含量差别大,第二台产率比较大,更多的

含钙镁矿物进入精选作业,导致精选难度加大,因此把第二台粗选作业改为重晶石扫选,最后流程结构调整为一粗二扫,浮选尾矿中重晶石含量降至1.6%左右;4)为保证精矿品位,重晶石精选增加一次作业。

调试改造后半工业试验流程见图3。稳定运行连续3天共9个班,取样进行流程考查,每30 min 取样一次,合并形成流程考查样,考查结果见表6。由表6可知,半工业试验最终可获得产率为8.72%、 BaSO_4 品位为95.31%、作业回收率为49.20%的重

晶石精矿 1 和产率为 3.59%、BaSO₄ 品位为 84.22%、产率为 12.31%、BaSO₄ 品位为 92.08%、作业回收率
作业回收率为 17.90%重晶石精矿 2,重晶石总精矿 为 67.10%。

表 6 半工业试验结果

Table 6 Results of semi-industrial tests

/%

产品名称	作业产率	BaSO ₄ 品位	BaSO ₄ 作业回收率
硫粗精矿	43.71	10.99	28.45
重晶石精矿 ₁	8.72	95.31	49.20
重晶石精矿 ₂	3.59	84.22	17.90
晶石精矿 ₁₊₂	12.31	92.08	67.10
尾矿	43.98	1.71	4.45
给矿	100.0	16.89	100.0

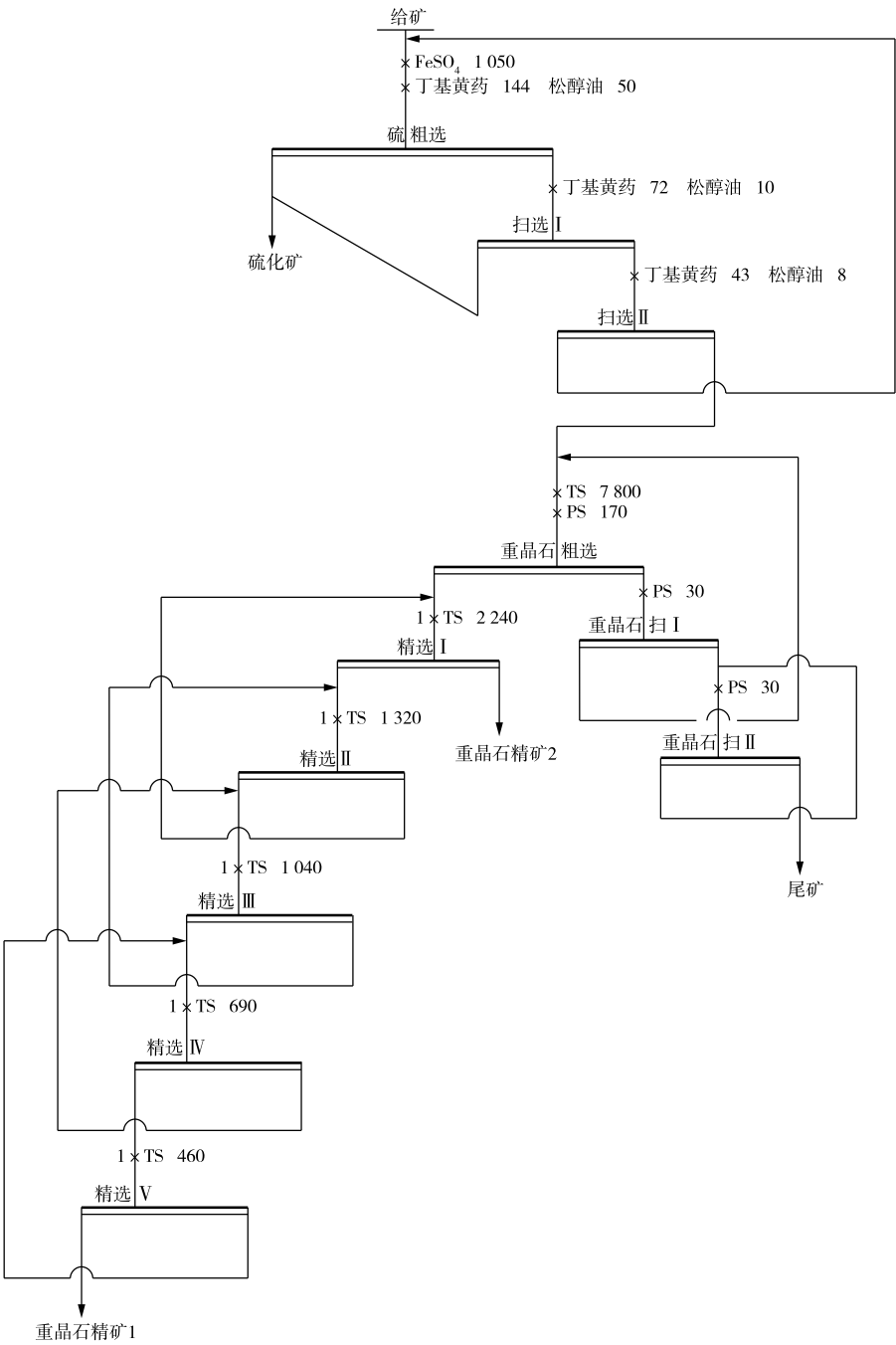


图 3 半工业试验流程

Fig. 3 Flowsheet of semi-industrial tests

3.3.2 半工业试验与实验室小型试验对比

小型闭路试验可以获得 BaSO_4 品位为 91.27%、作业回收率为 70.25% 的重晶石精矿,与小型闭路试验结果相比,半工业试验重晶石精矿 BaSO_4 品位提高 0.81 个百分点,作业回收率低了 3.15 个百分点,主要原因是半工业试验给矿矿样中铅锌含量较高,造成半工业试验脱硫作业上浮量加大,因而脱硫作业重晶石损失稍大,所以指标与小型闭路试验有一定的偏差,但差距在合理范围内,半工业试验结果很好地验证了小型试验结果的可靠性和稳定性,为下一步工业试验及生产打下了基础。

在保证重晶石综合品位和回收率的基础上,半工业试验中对重晶石产品方案进行了进一步的优化,可以获得重晶石精矿 1 和重晶石精矿 2 两个精矿产品,重晶石精矿 1 为优一级品的高质量重晶石精矿,重晶石精矿 2 为合格品,可以根据市场需求和销售情况灵活决定产品结构,实现企业效益最大化。

4 结论

1) 针对 BaSO_4 品位为 13.84% 的铅锌尾矿矿样,小型闭路试验获得了产率为 10.73%、 BaSO_4 品位为 91.27%、作业回收率为 70.25% 的重晶石精矿;针对含 BaSO_4 16.89% 的矿样,半工业试验获得了产率为 8.72%、 BaSO_4 品位为 95.31%、作业回收率为 49.20% 的重晶石精矿 1 和产率为 3.59%、 BaSO_4 品位为 84.22%、作业回收率为 17.90% 的重晶石精矿 2,重晶石总精矿产率为 12.31%, BaSO_4 品位为 92.08%、作业回收率为 67.10%。半工业试验技术指标和小型试验指标基本吻合,半工业试验结果很好地验证了小型试验结果的可靠性和稳定性,为下一步工业试验及生产打下了基础。

2) 在保证重晶石综合品位和回收率的基础上,半工业试验得到一个优一级品的高质量重晶石产品和一个合格品的重晶石产品,两者合并可以获得优二级品的重晶石产品,企业可根据市场需求和变化灵活调整产品结构,最大化实现企业的经济效益。

参考文献

- [1] 夏亮,梁菁菁.安徽某重晶石矿选矿试验[J].现代矿业,2016,32(3):79-81.
XIA Liang, LIANG Qingqing. Beneficiation test of a barite ore in Anhui province[J]. Modern Mining, 2016, 32(3):79-81.
- [2] 刘西分,常红.某重砂重选精矿重晶石和锆英石的浮选分离试验[J].现代矿业,2016,32(2):58-62.
LIU Xifen, CHANG Hong. Flotation separation of

barite and zirconite on gravity concentrate of a heavy placer[J]. Modern Mining, 2016, 32(2):58-62.

- [3] 张红英.从某铅锌尾矿中回收重晶石的研究[J].材料研究与应用,2017(9):187-191.
ZHANG Hongying. Study on the recovery of barite from a lead-zinc tailings [J]. Materials Research and Application, 2017(9):187-191.
- [4] 高扬,刘全军,宋建文.贵州某低品位重晶石矿选矿试验研究[J].化工矿物与加工,2017(7):17-20.
GAO Yang, LIU Quanjun, SONG Jianwen. Flotation test on a low - grade barite ore in Guizhou [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017(7):17-20.
- [5] 张周位,杨国彬,张文兴,等.贵州天柱重晶石矿重-浮联合选矿研究[J].非金属矿,2022,45(3):76-81.
ZHANG Zhouwei, YANG Guobin, ZHANG Wenxing, et al. Study on beneficiation of a barite ore by gravity separation-flotation combined process in Tianzhu of Guizhou[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(3):76-81.
- [6] 刘洋,魏志聪,李梦宇,等.重晶石资源现状及选别技术研究进展[J].矿产保护与利用,2011,29(3):117-123.
LIU Yang, WEI Zhicong, LI Mengyu, et al. Research progress of barite separation process and resource overview[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011, 29(3):117-123.
- [7] 石俊龙,余德文,李建.牦牛坪伴生超低品位重晶石矿浮选试验研究[J].中国资源综合利用,2022(1):1-4.
SHI Junlong, YU Dewen, LI Jian. Experimental study on flotation of ultra-low-grade barite ore associated in Mauniuping [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022(1):1-4.
- [8] 冷玲娜,张鹏飞,梁文文.新型抑制剂对重晶石与方解石浮选分离影响[J].非金属矿,2022,45(1):63-66,70.
LENG Lingye, ZHANG Pengfei, LIANG Wenwen. The flotation separation of barite and calcite in the presence of EDTMP [J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(1):63-66,70.
- [9] 付翔,徐叶果.某稀土矿尾矿综合回收萤石和重晶石试验研究[J].非金属矿,2020,43(5):72-76.
FU Xiang, XU Yeguo. Experimental research on the recycle of fluorite and barite from rare earth ore tailings in Southwest [J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(5):72-76.
- [10] 罗思岗,赵志强,胡杨甲,等.某选金尾矿中综合回收重晶石试验研究[J].中国矿业,2020,29(9):127-131.
LUO Sigang, ZHAO Zhiqiang, HU Yangjia, et al. Experimental study on comprehensive recovery of barite from the gold tailings [J]. China Mining Magazine, 2020, 29(9):127-131.

(下转第 106 页)

2011. Vancouver; Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 2011; 1-13.
- [4] SHERMAN M. The bonds that can't be broken[C]// KLEIN B, MCLEOD K, ROUFAIL R, et al. Proceedings of an International Semi-Autogenous Grinding and High Pressure Grinding Roll Technology 2015. Vancouver; the Norman B. Keevil Institute of Mining Engineering of the University of British Columbia, the Canadian Mineral Processors of Canadian institute of Mining, Metallurgy and Petroleum and the Canadian Mining Industry Research Organization, 2015; 1-11.
- [5] MORRELL S. Chapter 3. 12 Testing and calculations for comminution machines [C]//DUNNE R C, KAWATRA S K, YOUNG C A. SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook, Vol. 1. New York; Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2019; 529-565.
- [6] LANE G, FOGGIATTO B, BUENO M. Power-based comminution calculations using ausgrin [C]//
- ÁLVAREZ M, DOLL A, KRACHT W, et al. Proceedings of 10th International Mineral Processing Conference—Procemin 2013. Santiago; The Mining Engineering Department, Universidad de Chile, Gecamin, 2013; 1-13.
- [7] SCINTO P, FESTA A, PUTLAND B. OMC power-based comminution calculations for design, modelling and circuit optimization[C]// BLATTERP, ZINCK J. Proceedings of 47th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference. Ottawa; Canadian Institute of Mining Metallurgy & Petroleum, 2015; 271-285.
- [8] BURGESS D. A method of calculating autogenous/ semi-autogenous grinding mill specific energies using a combination of Bond work indices and Julius Kruttschnitt parameters, then applying efficiency factors[C]// Proceedings of the 11th Mill Operators' Conference. Hobart; Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2012; 37-44.
- (本文编辑 刘水红)

(上接第 97 页)

- [11] 陈思雨, 刘四, 陈章鸿. 我国重晶石选矿与提纯研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 33-39.
- CHEN Siyu, LIU Siqing, CHEN Zhanghong. Present situation and outlook of barite flotation and purification in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 33-39.
- [12] 严伟平, 曾小波, 杨耀辉. 四川某稀土尾矿综合回收利用的选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(4): 9-15.
- YAN Weiping, ZENG Xiaobo, YANG Yaohui. Study on beneficiation test of comprehensive recovery and utilization of a rare earth tailings in Sichuan province [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(4): 9-15.
- [13] 肖舜元, 欧阳林莉, 翟旭东, 等. 提高某含重晶石萤石矿回收率试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(1): 152-157.
- XIAO Shunyuan, OUYANG Linli, ZHAI Xudong, et al. Study on improving comprehensive recovery and utilization of a barite-fluorite associated ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(1): 152-157.
- (本文编辑 刘水红)